

(19)

Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office eur pé n des brevets



(11)

EP 0 849 075 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int. Cl.⁶: B32B 27/36

(21) Anmeldenummer: 97121494.5

(22) Anmeldetag: 06.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.12.1996 DE 19653750

(71) Anmelder: Hoechst Diafoil GmbH
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Peiffer, Herbert
55126 Mainz (DE)

- Bennett, Cynthia
55232 Alzey (DE)
- Roth, Werner
65817 Eppstein (DE)
- Fritsch, Karsten
86830 Schwabmünchen (DE)

(74) Vertreter:
Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing.
Patentsanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert
65174 Wiesbaden (DE)

(54) **Siegelfähige biaxial orientierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft eine coextrudierte siegelfähige Polyesterfolie mit mindestens einer Basis- und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese siegelfähige Deckschicht ein Copolymer enthält, welches 5 bis 95 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.

EP 0 849 075 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine transparente siegelfähige biaxial orientierte Polyesterfolie mit mindestens einer Siegelschicht aus Copolyester, der Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Biaxial orientierte Polyesterfolien gelangen aufgrund ihrer vorteilhaften physikalischen Eigenschaften in vielfältige Anwendungen, z.B. als Träger für Magnetbänder oder als Dielektrikum für Kondensatoren. Aufgrund ihrer guten Barriere-
wirkung gegenüber Sauerstoff und ihrer guten optischen Eigenschaften eignen sich Polyesterfolien als Verpackungsmaterial. Für viele der Verpackungsanwendungen ist es wünschenswert, wenn die Folien heißsiegelfähig sind und bereits bei niedriger Siegeltemperatur eine hohe Siegelnahtfestigkeit aufweisen. Von solchen Folien wird weiterhin verlangt, daß sie ohne nennenswerte Probleme wirtschaftlich herstellbar und gut weiterverarbeitbar sind.

Nach dem Stand der Technik werden für die Siegelschichten von siegelfähigen Polyesterfolien Materialien verwendet, die entweder

- kristallin bzw. teilkristallin sind und einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen (z.B. Polyethylen, Propylenhomopolymeres oder Copolymere aus Ethylen und Propylen) oder
- amorph sind und eine mittels DSC gemessenen Glasübergangstemperatur T_g haben, die niedriger ist als die der dazugehörigen Basisschicht.

Polyesterfolien, die nach der zuerst genannten Methode hergestellt werden, weisen den Vorteil einer niedrigen Siegeltemperatur auf. Die minimale Siegeltemperatur (auch Siegelanspringtemperatur oder Mindestsiegeltemperatur genannt) solcher Folien beträgt ca. 100 °C, wodurch sich diese Folien hervorragend für die Verarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen eignen. Nachteilig an diesen Folien ist jedoch, daß die Siegelschichten/-folien durch Laminierung mittels Haftvermittler auf die Polyesterfolie aufgebracht werden müssen. Dieser zusätzliche Verarbeitungsschritt führt zu höheren Kosten und kann unter Umständen unwirtschaftlich sein. Außerdem sind solche Verbunde in der Optik verbesserungsbedürftig. Von weiterem Nachteil ist, daß in der Regel das Polyethylen der Siegelschicht Gleitmittel wie Erucasäureamid enthält. Das Erucasäureamid kann beim Aufwickeln der Folie auf die gegenüberliegende Oberfläche der Polyesterfolie übertragen werden ("abklatschen") und damit diese Seite für eine spätere Metallisierung ungeeignet machen.

Bei siegelfähigen Polyesterfolien, die nach der zweiten Methode hergestellt werden, können die amorphen Siegelschichten mittels koextrusion auf die Basisschicht aus Polyester aufgebracht werden. Im Vergleich zur Laminierung stellt diese Methode die wirtschaftlichere Lösung dar. Die amorphen siegelfähigen Coextrusionsschichten bestehen in der Regel aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Co-polyestern, wie sie beispielsweise in der GB-A 1 465 973 oder in der EP-A 0 035 835 beschrieben werden.

In der GB-A 1 465 973 wird eine coextrudierte zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, deren eine Schicht aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern besteht und deren andere Schicht aus Polyethylen-terephthalat besteht. Über das Siegelverhalten der Folie finden sich in der Schrift keine verwertbaren Angaben. Wegen fehlender Pigmentierung ist die Folie nicht prozeßsicher herstellbar (Folie ist nicht wickelbar) und nur unter Einschränkung weiterverarbeitbar.

In der EP-A 0 035 835 wird eine coextrudierte siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, der zur Verbesserung des Wickel- und des Verarbeitungsverhaltens in der Siegelschicht Partikel zugesetzt werden, deren mittlere Teilchengröße die Schichtdicke der Siegelschicht übersteigt. Durch die teilchenförmigen Zusatzstoffen werden Oberflächenvorsprünge gebildet, die das unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Durch Wahl von Partikeln mit größerem Durchmesser als die Siegelschicht wird das Siegelverhalten verschlechtert. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und liegt in einem Bereich von 85 bis 120 N/m (1,275 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

In der EP 0 432 886 wird eine coextrudierte mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine erste Oberfläche besitzt, auf der eine siegelfähige Schicht angeordnet ist und eine zweite Oberfläche besitzt, auf der eine Acrylatschicht angeordnet ist. Die siegelfähigen Deckschichten können auch hier aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung erhält die Folie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen. Für eine 11 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 761,5 N/m (11,4 N/15 mm) angegeben.

In der EP 0 515 096 wird eine coextrudierte mehrschichtige siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, die auf der siegelfähigen Schicht ein zusätzliches Additiv enthält. Das Additiv kann z. B. anorganische Partikel enthalten und wird vorzugsweise in einer wäßrigen Schicht an die Folie bei deren Herstellung angetragen. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (3 N/15 mm).

mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 275 N/m (4,125 N/15 mm) angegeben.

In einem Datenblatt über Melinex® 850 (ICI), eine copolyesterbeschichtete Polyesterfolie, wird für diese Folie ein Siegeltemperaturbereich von 120 bis 200 °C angegeben, wobei die Siegelnahtfestigkeit 4,8 N/15 mm (gemessen bei einer Siegeltemperatur von 140 °C, einem Siegeldruck von 2,8 bar und einer Siegelzeit von 2 sec) beträgt. Nachteilig an dieser Folie ist ihre relativ hohe Siegeltemperatur und ihre niedrige Siegelnahtfestigkeit, insbesondere bei Anwendung kurzer Siegelzeiten und kleiner Siegeldrucke.

Gegenüber nichtsiegelfähigen Polyesterfolien sind bei siegelfähigen Polyesterfolien u.a. die optischen Eigenschaften und die Schlupfeigenschaften, insbesondere bei höherer Temperatur, verschlechtert.

Deutlich verschlechtert gegenüber nichtsiegelfähigen Polyesterfolien ist die Herstellung und die Verarbeitung von siegelfähigen Polyesterfolien, deren Siegelschichten Copolymere mit einer Glasübergangstemperatur aufweisen, die niedriger ist als diejenige der Basisschicht. Bedingt durch die niedrigere Glasübergangstemperatur neigt die Folie auf der siegelfähigen Oberfläche während der Herstellung und während der Verarbeitung zum Verblocken und Verkleben. Störungen im Herstellungsprozeß und im Verarbeitungsprozeß treten wesentlich häufiger auf als bei einer nichtsiegelfähigen Standardpolyesterfolie. So wird z.B. bei der Folienherstellung im Längsstreckprozeß die amorphe Folie über beheizte Walzen auf eine Temperatur aufgeheizt, die etwas höher ist als die Glasübergangstemperatur der Basisschicht. Bei dieser Temperatur ist die Siegelschicht, die eine niedrigere Glasübergangstemperatur aufweist als die der Basisschicht, bereits klebrig. In der Längsstreckung kommt es hierdurch bei siegelfähigen Polyesterfolien vermehrt zu Folienabrissen, bzw. zu einem völligen Erliegen der Produktion. Das Verfahren, bei dem die oben beschriebene Folienrohstoffe eingesetzt werden, ist daher nur bedingt prozeßfähig. Ähnlich ist es beim Bedrucken oder bei der Metallisierung der Folie. Bei beiden Verarbeitungsmethoden erwärmt sich die Folie, wodurch die Tendenz zum Verkleben der Folie z.B. an Umlenkwalzen oder bei der Wickelung drastisch zunimmt.

Es ist bekannt, daß Copolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat im Bereich von ca. 15 bis 85 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat am Gesamtanteil der Mischung eine amorphe Phase bilden (**Plastics Technology**, May 1995). Hinweise, daß diese amorphen Copolymere für die Herstellung von siegelfähigen Polyesterfolien, insbesondere für die Herstellung von siegelfähigen Polyesterfolien mit geringer Siegelanspringtemperatur genutzt werden können, sind dieser Schrift nicht zu entnehmen. Ein Fachmann würde nicht erwarten, daß solche Copolymere zu siegelfähigen Polyesterfolien führen, da die Glasübergangstemperatur T_g dieser Copolymere größer ist als diejenige der PET-Basisschicht. Dieser Sachverhalt würde den Fachmann eher davon abhalten, solche Polymere für die Herstellung von siegelfähigen Folien zu verwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine siegelfähige biaxial orientierte Polyesterfolie bereitzustellen, die die Nachteile der genannten Folien nach dem Stand der Technik nicht mehr aufweisen und sich insbesondere durch eine gute Herstellbarkeit und Weiterverarbeitbarkeit, aber auch durch eine sehr gute Siegelfähigkeit auszeichnen. Insbesondere war es ein Anliegen der Erfindung, die Klebeneigung siegelfähiger Polyesterfolien bei der Herstellung und bei der Weiterverarbeitung deutlich zu reduzieren, beziehungsweise zu vermeiden. Gegenüber siegelfähigen Folien nach dem Stand der Technik sollen daneben auch ihre optischen Eigenschaften verbessert werden. Die Folien sollen fertigungstechnisch günstiger als bisher zu produzieren sein. Bei der Herstellung der Folien soll weiterhin gewährleistet sein, daß das Regenerat (d.h., der bei der Herstellung anfallende Folienverschnitt) in einer Konzentration von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder der Extrusion zugeführt werden kann, ohne daß dabei ihre vorteilhaften Eigenschaften nennenswert negativ beeinflusst werden.

Solche Folien würden sich hervorragend für den Einsatz bei Verpackungsanwendungen eignen, insbesondere dort, wo die Folien bei niedriger Siegeltemperatur auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen eingesetzt werden.

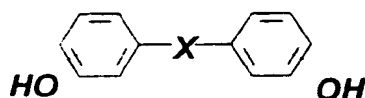
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer coextrudierten, biaxial orientierten, siegelfähigen Polyesterfolie mit mindestens einer Basis- und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht gelöst, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß die siegelfähige/n Deckschicht/en ein Copolymeres ist/sind, welches/e 5 bis 95 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält/enthalten.

Die Aufgabe kann weiterhin durch die Bereitstellung eines Verfahrens („Direktextrusion der Deckschicht“) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie gelöst werden. Hierbei werden die Granulate aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in dem gewünschten Mischungsverhältnis direkt dem Extruder für die Siegelschicht (A) der Folie zugeführt. Die beiden Materialien werden bei etwa 300 °C und bei einer Extruderverweilzeit von ca. 5 min. extrudiert. Die Schmelze wird filtriert und in einer Mehrschichtdüse zu einem flachen Schmelzefilm ausgeformt und der Basisschicht (B) überlagert. Der Mehrschichtfilm (Schichtreihenfolge beispielsweise A-B oder A-B-A) wird über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die weiteren Verarbeitungsschritte sind wie weiter unten angegeben. Das Copolymeres bildet sich im Extruder bei den angegebenen Bedingungen.

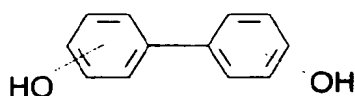
Von großem Vorteil ist hierbei, daß dem Extruder Granulate zugegeben werden, die kristallin sind und daher nicht an den Wänden kleben.

Erfindungsgemäß ist die Folie zumindest zweischichtig und umfaßt dann als Schichten eine Basisschicht B und die erfindungsgemäße siegelfähige Deckschicht A. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Folie auf ihrer Basisschicht B beidseitige erfindungsgemäße siegelfähige Deckschichten A auf.

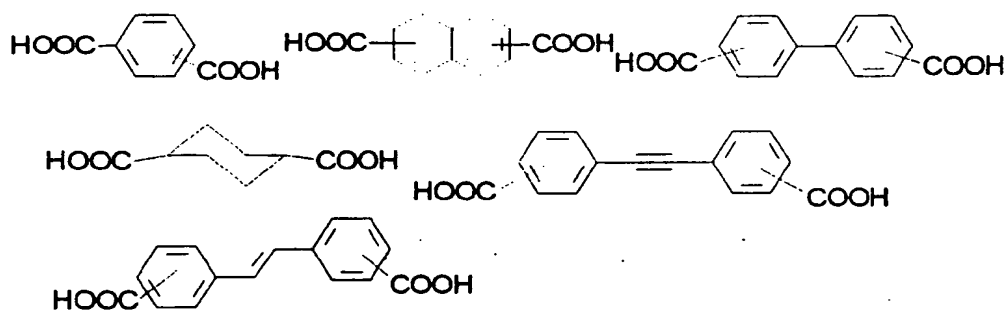
Die Basisschicht der Folie besteht aus einem thermoplastischen Polyester, insbesondere aus einem solchen, der zum überwiegenden Teil, d.h. zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN), Poly-1,4-dicyclohexandimethylenterephthalat (PCT) oder Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat (PENBB) besteht. Bevorzugt sind Polyester, die vorzugsweise im wesentlichen aus Ethylenterephthalat- oder Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und/oder bis zu 10 Mol-%, vorzugsweise bis zu 5 Mol-% aus Comonomer-Einheiten aufgebaut sind, wobei eine Variation in der Glykol- und/oder der Dicarbonsäure-Komponente der Comonomer-Einheiten möglich ist. Als Glykol-Co-monomer können zweiwertige Diole wie zum Beispiel Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei $n=3-6$, verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atome, sowie aromatische Glykole der allgemeinen Formeln



wobei $X = -\text{CH}_2-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ und



eingesetzt werden. Als Dicarbonsäure-Comonomer können Dicarbonsäuren sowie die davon abgeleiteten Ester eingesetzt werden. Beispielsweise können Dicarbonsäuren der folgenden Formeln eingesetzt werden:



sowie C_{16} -alkyldicarbonsäuren.

Die Herstellung der Polyester kann sowohl ausgehend von den Dicarbonsäureestern nach dem Umesterungsverfahren mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie z. B. Zn -, Ca -, Li - und Mn -Salzen, mit anschließender Stabilisierung und Polykondensation mit üblichen Polykondensationskatalysatoren wie Antimontrioxid oder organische Titan-Alkoholate bzw. -Carboxylate oder ausgehend von den Dicarbonsäuren nach dem Direktveresterungsverfahren unter Verwendung von üblichen Polykondensationskatalysatoren (beispielsweise Antimontrioxid oder organische Titanverbindungen des Typs Alkoholat bzw. Carboxylat, die gegebenenfalls auch andere Kationen enthalten) erfolgen.

Die siegelfähigen Deckschichten der erfindungsgemäßen Folie bestehen aus Copolymeren, die Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Bis zu 10 Mol-% der Copolymere können aus weiteren Comonomeren, wie oben für die Polyester der Basisschicht angegeben, bestehen. Das Gewichtsverhältnis der Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten zu den Ethylenterephthalat-Einheiten beträgt 5/95 bis 95/5, vorzugsweise 10/90 bis 90/10, ganz besonders bevorzugt 15/85 bis 85/15.

Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Schmelzen für die Deckschicht/en und die Basisschicht in den Viskositäten nicht zu weit auseinanderliegen. Liegen sie zu weit auseinander, ist mit Fließstörungen oder Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder solution viscosity) verwendet. Für

handelsübliche Polyethylterephthalate (PET), die zu biaxial orientierten Folien verarbeitet werden und die erfindungsgemäß als Basisfolienmaterial verwendet werden, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der erfindungsgemäßen siegelfähigen Folie zu gewährleisten sollte der SV-Wert der Copolymere im Bereich von 500 bis 1200 liegen. Sofern erforderlich, kann an den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die jeweiligen SV-Werte der Materialien aufeinander einzustellen.

Die Deckschichtmaterialien können auf 3 verschiedene Weisen hergestellt werden:

a) *gemeinsame Polykondensation*

In der gemeinsamen Polykondensation werden die Terephthalat- und die NaphthalatMonomere gemeinsam mit Glykol in einem Reaktionskessel vorgelegt und unter Verwendung der üblichen Katalysatoren und Stabilisatoren zu einem Polyester polykondensiert. Erwartungsgemäß werden die Terephthalat und Naphthalat-Einheiten in dem Polyester nach diesem Verfahren statistisch verteilt sein.

b) *Vormischung der Schmelze*

PET- und PEN-Homopolymere werden im gewünschten Verhältnis gemeinsam aufgeschmolzen und gemischt. Dies kann entweder im einem Reaktionskessel oder vorzugsweise in einem Schmelzeknetter (z.B. einem Zweischneckenknetter) oder Extruder erfolgen. Sofort nach dem Aufschmelzen beginnen Umesterungsreaktionen zwischen den Polyestern. Zunächst erhält man Blockcopolymere, aber mit zunehmender Reaktionszeit -abhängig von der Temperatur und Mischwirkung des Rührelements- werden die Blöcke kleiner und bei langer Reaktionszeit erhält man ein statistisches Copolymeres. Allerdings ist es nicht nötig und auch nicht unbedingt vorteilhaft zu warten, bis sich eine statistische Verteilung eingestellt hat, denn die gewünschten Eigenschaften werden auch mit einem Blockcopolymeren erhalten. Anschließend wird das erhaltene Copolymer aus einer Düse herausgepreßt und granuliert.

c) *Direktextrusion*

Die PET- und PEN-Homopolymere werden als Granulat im gewünschten Verhältnis gemischt und so dem Deckschichtextruder zugeführt. Hier findet die Umesterung zum Copolymeren direkt während die Herstellung der Folie statt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr wirtschaftlich ist. In der Regel werden mit diesem Verfahren Blockcopolymere erwartet, wobei die Blocklänge von der Extrusionstemperatur, der Mischwirkung des Extruders und der Verweilzeit in der Schmelze abhängt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die Basisschicht 0,1 bis 15 Gew.-% der Copolymere der Deckschichten. Diese werden der Basisschicht entweder direkt bei der Extrusion beigemischt oder sind automatisch in der Folie durch Regeneratzugabe enthalten. Der Anteil dieser Copolymere in der Basisschicht ist so gewählt, daß die Basisschicht kristallinen Charakter aufweist.

Es war überraschend, daß durch die Verwendung von Copolymeren aus PET und PEN eine siegelfähige Deckschicht mit einer Siegelanspringtemperatur von unterhalb 120 °C erzielt werden konnte. Überraschend, weil die Glasübergangstemperatur T_g für das Copolymer der Siegelschicht/en im Vergleich zum Stand der Technik höher liegt als die Glasübergangstemperatur T_g für die Basisschicht (vgl. z. B. *Plastics Technology*, May 1995). Die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren für die Siegelschicht liegt im Bereich zwischen 80 und 100 °C, während bei Siegelschichten nach dem Stand der Technik die Glasübergangstemperatur teilweise weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Basisschicht liegt (T_g der Basisschicht: ca. 80 °C).

Glasübergänge, die beim ersten Aufheizvorgang an biaxial orientierten, wärmefixierten Folien gemessen werden (im folgenden $T_g 1$ genannt), sind durch die Kristallinität sowie die molekularen Spannungen im amorphen Anteil der Proben in ihrem Ausmaß relativ gering, über einen breiten Temperaturbereich verteilt und zu höheren Temperaturen verschoben. Vor allem aufgrund von Orientierungseffekten sollten sie nicht herangezogen werden, um die Eigenschaften eines bestimmten Polymers zu charakterisieren. Die Auflösung von DSC-Meßgeräten reicht oft nicht aus, die wegen der Orientierung und Kristallinität kleine und „verschmierte“ Glasstufe im ersten Aufheizvorgang ($T_g 1$) der einzelnen Schichten einer coextrudierten Folien aufzutrennen. Wenn die Proben hingegen aufgeschmolzen werden und dann unter ihre Glasübergangstemperatur rasch abgeschreckt werden, werden die Effekte der Orientierung eliminiert und es werden dann beim erneuten Aufheizen Glasübergänge gemessen ($T_g 2$), die eine höhere Intensität haben und charakteristisch für die eingesetzten Polymere sind. Aber auch bei dieser Methode ist es eher unwahrscheinlich, daß die Glasübergänge der einzelnen Schichten aufgetrennt werden, weil sich während des Aufschmelzens die coextrudierten Schichten vermischen und untereinander umestern. Es ist jedoch völlig ausreichend, die Glasübergänge $T_g 2$ der gesamten coextrudierten Folien mit dem Glasübergang $T_g 2$ des Polymeres, daß für die Basisschicht verwendet wurde, zu vergleichen. Ist der $T_g 2$ -Wert der coextrudierten Folie niedriger als der der Basisschicht, ist die Glasübergangstemperatur der Deckschicht auch niedriger als die der Basisschicht. Ist der $T_g 2$ -Wert der coextrudierten Folie

höher als der der Basisschicht, ist auch die Glasübergangstemperatur der Deckschicht höher als die der Basisschicht.

Die Basisschicht und die Deckschicht/en können, sofern erforderlich, zusätzlich übliche Additive wie Stabilisatoren und Antiblockmittel in üblichen Mengen enthalten.

Als Stabilisator werden beispielsweise Phosphorverbindungen wie Phosphorsäure oder verschiedene Phosphorsäureester eingesetzt.

Typische Antiblockmittel sind beispielsweise anorganische und/oder organische Partikel aus Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäuren, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Ca-, Ba, Zn- oder Mn-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin, vernetzte Polystyrol- oder Acrylatpartikel. Die Partikel können auch Mischungen von zwei oder mehreren der genannten Partikelarten sein oder aber auch Mischungen von gleicher Partikelart aber unterschiedlichen Partikelgröße. Die Partikel werden den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion beigegeben. Übliche Pigmentkonzentrationen sind 0,0001 bis 5 Gew.-%.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie beschichtet oder mittels Corona, Plasma oder Flamme behandelt werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch wirkende, schlupfverbessernde oder dehäisiv wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzliche Schichten über Inline-Coating beispielsweise mittels wäßriger Dispersionen vor dem Streckschritt in Querrichtung auf die Folie aufzubringen.

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt mindestens die vorstehend beschriebene Basisschicht und mindestens eine siegelfähige Deckschicht. Je nach ihrem vorgesehenen Verwendungszweck kann die Folie eine weitere Deckschicht auf der gegenüberliegenden Seite aufweisen. Gegebenenfalls kann/können auch einseitig eine oder beidseitig Zwischenschicht/en zwischen der Basis- und der/de Deckschicht/en aufgebracht werden.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polyesterfolie sind dreischichtig. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls eine der vorstehend beschriebenen Polymeren oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der der ersten Deckschicht identisch sein muß. Die zweite Deckschicht kann jedoch auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

Die Dicke der Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 3 µm, insbesondere 0,3 bis 2,5 µm, wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Zwischenschicht/en kann/können aus den für die Basisschicht beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht/bestehen die Zwischenschicht/en aus dem für die Basisschicht beschriebenen Polyesterrohstoffen. Die Zwischenschicht/en kann/können die für die einzelnen Schichten beschriebenen üblichen Additive enthalten.

Die Dicke der Zwischenschicht/en ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere 1,0 bis 10 µm.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 6 bis 30 µm, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 100 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfolie.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die Schicht oder die den einzelnen Schichten der Folie entsprechende/n Schmelze/n durch eine Flachdüse coextrudiert wird/werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird bevorzugt ist.

Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 2,5 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5,5. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3,0 bis 5,0 vorzugsweise 3,5 bis 4,5.

An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickel-

einrichtung aufgewickelt.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 90 bis 150 °C durchgeführt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von über 45 mN/m.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch eine hervorragende Herstellbarkeit und durch eine hervorragende Weiterverarbeitbarkeit aus. Die Extrusion und insbesondere die Längsstreckung sind aufgrund der verwendeten Materialien prozeßsicher. An den Walzenoberflächen der Längsstreckung kommt es zu keinem Verkleben mit der Folie, wie es bei Folien nach dem Stand der Technik geschehen kann. Weiterhin hat die erfindungsgemäße Folie eine ausgezeichnete Siegelfähigkeit und sehr gute optische Eigenschaften. Insbesondere konnten der Glanz und die Trübung der Folie deutlich verbessert werden. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder der Extrusion zugeführt werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

Die Folie eignet sich demnach hervorragend für den Einsatz bei Verpackungsanwendungen, insbesondere dort, wo die Folie bei niedriger Siegeltemperatur auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen eingesetzt wird.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß die amorphe Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthaltene(n) Schicht(en) bei Temperaturen von größer als 90-100 °C sehr gut prägbar (z. B. mittels Prägewalze) ist (sind). Die erfindungsgemäße Folie eignet sich demzufolge nicht nur für Siegelanwendungen sondern ebenfalls hervorragend für die Übertragung von Prägestrukturen auf die amorphe erfindungsgemäße Schicht. Ein typisches Beispiel hierfür sind holographische Anwendungen, bei denen mittels Prägewalze geometrische Strukturen in die amorphe Schicht eingebracht werden, die nach einer nachfolgenden Metallisierung der Folie zu sehr ansprechenden Dekoren führen.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßwerte benutzt:

SV-Wert (solution viscosity)

Zur Bestimmung des SV-Wertes wird eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels werden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wird der Quotient ermittelt und davon 1,000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Der resultierende Wert ist der SV-Wert („solution viscosity“).

Bestimmung der Siegelfähigkeit

Die Siegelbacken des Siegelgerätes HSG/ET der Firma Brugger wurden auf 190° C eingestellt. Die Folienproben wurden bei einem Siegeldruck von 10 N/cm² und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahfestigkeit, d. h. die zur Trennung der Prüfstreifen erforderliche Kraft, wurde mit einer Zugprüfmaschine bei 200 mm/min Abzugsgeschwindigkeit bestimmt, wobei die Siegelnahtebene einen rechten Winkel mit der Zugrichtung bildet. Die Folien wurden als „siegelfähig“ eingestuft, wenn die Siegelnahtfestigkeit mindestens 0,5 N/15 mm betrug.

Bestimmung der Mindestsiegeltemperatur (Siegelansprinetemperatur)

Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger wurden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, indem eine Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 10 N/cm² und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wurde. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahfestigkeit wurde wie bei der Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit gemessen. Die Mindestsiegeltemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

Siegelnahfestigkeit

Zur Bestimmung wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130 °C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck von 1,5 N/mm² (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) versiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

Reibung

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Trübung

Die Trübung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und wird mit dem Einstrahlwinkel angegeben.

Glasübergangstemperaturen T_{g1} und T_{g2}

Die Folienproben wurden mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht. Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang T_{g1} ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierrelexation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als T_{g1} wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität-unabhängig von der peakförmigen Enthalpierrelexation-ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet. Um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren, wurden die Proben nach dem Aufheizen 5 Minuten bei 300° C gehalten und dann anschließend mittels flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Aus dem Thermogramm für das zweite Aufheizen wurde die Temperatur für den Glasübergang T_{g2} als die Temperatur bei halber Stufenhöhe entnommen.

Die in den Beispielen für die Folienherstellung verwendeten Copolymere können nach den zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die drei Verfahren werden im folgenden anhand von Beispielen weiter konkretisiert:

Beispiel 1

Das Copolymere wurde durch gemeinsame Polykondensation hergestellt. Hierbei wurden die Monomere Dimethylterephthalat und 2,6-Dimethylnaphthalindicarboxylat in einem Reaktor im Molverhältnis 1,26: 1,00 (entspricht einer Zusammensetzung von 50 Gew.-% Ethylterephthalat-Einheiten und 50 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten im fertigen Copolymeren) gemischt und mit Ethyenglykol und 300 ppm Manganacetat als Katalysator versetzt. Zwischen 160 und 250 Grad Celsius und Atmosphärendruck wurde unter Rühren die Umesterung durchgeführt. Dabei wurde Methanol abdestilliert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge phosphorige Säure als Stabilisator und 400 ppm Antimontrioxid als Katalysator zugegeben. Bei 280 Grad Celsius und einem Unterdruck von kleiner 1 mbar wurde unter Rühren die Polykondensation durchgeführt. Anhand des am Rührer gemessenen Drehmoments ließ sich das Molekulargewicht bestimmen und somit einstellen. Die Schmelze wurde nach Ende der Reaktion mit Stickstoff aus dem Reaktor gedrückt und granuliert.

Beispiel 2

Es wurden handelsübliche Polyethylterephthalat- und Polyethylen-2,6-naphthalat-Granulate verwendet. Die Granulate wurden jeweils ca. 4 h bei einer Temperatur von ca. 160 °C getrocknet und kristallisiert. Anschließend wurden die beiden Materialien zu jeweils 50 Gew.-% in einen Mischer gegeben und dort mittels Rührer homogenisiert. Die Mischung gelangte anschließend in einen Zweischnellenkomponenten (ZSK Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart) und wurde dort bei einer Temperatur von ca. 300 °C und bei einer Verweilzeit von ca. 3 min extrudiert. Die Schmelze wurde

zu Strängen gepreßt und diese zu Chips geschnitten. Das Copolymere entstand bei der Extrusion durch Reaktion zwischen dem Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat.

Beispiel 3

In Abänderung von Beispiel 2 wurden hier die beiden Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in einem Mischungsverhältnis von 1/1 direkt dem Einschneckenextruder für die Folienherstellung zugeführt. Dort wurden die beiden Materialien bei etwa 300 °C extrudiert. Die Schmelze wurde filtriert und in einer Mehrschichtdüse zu einem Flachfilm ausgeformt und als A-Schicht der Basisschicht B überlagert. Der Mehrschichtfilm wurde über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die Verweilzeit der beiden Polymere in der Extrusion betrug ca. 5 min. Die weiteren Verarbeitungsschritte waren wie oben angegeben. Auch hier entstand das Copolymere in der Extrusion bei den angegebenen Bedingungen.

Herstellung von Folien

Beispiel 4

Chips aus Polyethylenterephthalat wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht A zugeführt.

Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat (im Gewichtsverhältnis von 1/1) ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von 50 ppm getrocknet und den beiden Extrudern für die Deckschichten B zugeführt. Die Bedingungen im Extruder für die Deckschichten B sind wie in Beispiel 3 angegeben.

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 1,5 µm.

A-Basisschicht:

95 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800

5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das eine mittlere Teilchengröße von 4,5 µm hat

B-Deckschichten:

50 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000

40 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:		
Temperaturen	A-Schicht:	300 °C
	B-Schicht:	300 °C
Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
Düsenspaltweite:	Temperatur der Abzugswalze:	1 mm
		30 °C
Längsstreckung:	Temperatur:	85 - 135 °C
	Längsstreckverhältnis:	4,0
Querstreckung:	Temperatur:	85 - 145 °C
	Querstreckverhältnis:	4,0

EP 0 849 075 A2

(fortgesetzt)

Extrusion:		
Fixierung:	Temperatur:	230 °C

5 Die Folie war siegelfähig. Die Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 5

10 Eine coextrudierte Folie wurde nach der Rezeptur von Beispiel 4 hergestellt, jedoch hatten die B-Deckschichten jetzt die folgende Zusammensetzung:

70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000
20 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800
15 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Herstellung der Folie erfolgte wie in Beispiel 4. Die Folie war siegelfähig.

20 Beispiel 6

Eine coextrudierte Folie wurde nach der Rezeptur von Beispiel 4 hergestellt, jedoch hatten die B-Deckschichten jetzt die folgende Zusammensetzung:

25 90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Herstellung der Folie erfolgte wie in Beispiel 4. Die Folie war siegelfähig.

30 Beispiel 7

Analog Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jedoch das Co-polymere für die Deckschichten nach Beispiel 2 hergestellt wurde. Alle anderen Bedingungen waren wie in Beispiel 4 angegeben.

35 Beispiel 8

Analog Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jedoch das Co-polymere für die Deckschichten nach Beispiel 1 hergestellt wurde. Alle anderen Bedingungen waren wie in Beispiel 4 angegeben.

40 Beispiel 9

45 Analog Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jedoch die Foliendicke von 12 auf 19 µm angehoben und gleichzeitig die Siegelschichtdicke von 1,2 auf 2,0 µm vergrößert wurde. Alle anderen Parameter blieben unverändert.

Beispiel 10

50 Analog Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jedoch durch Koextrusion eine dreischichtige ABC-Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt wurde. Die Siegelschicht A hatte dabei eine Dicke von 2 µm und die andere Deckschicht C eine Dicke von ebenfalls 2 µm.

B-Basissschicht:

55 100 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800

A-Deckschicht:

- 50 Gew.-% Polyethylenphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000
- 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800

C-Deckschicht:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800
- 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44H), das zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

Beispiel 11

Analog Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jedoch durch Koextrusion eine zweischichtige AB-Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt wurde. Die Siegelschicht A hatte dabei eine Dicke von 1,5 µm.

B-Basisschicht:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800
- 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

A-Deckschicht:

- 50 Gew.-% Polyethylenphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000
- 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800
- 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 10 hergestellt. Für die Siegelschicht A wurde jetzt ein Copolyester aus 82 Gew.-% Ethylenterephthalat und 18 Gew.-% Ethylenisophthalat verwendet.

Die Folie war siegelfähig. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ein Laminat aus PET-Folie und PE Folie hergestellt. Das Laminat war siegelfähig. Die Eigenschaften des Laminats sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Monofolie aus PET wurde hergestellt. Die Schichtzusammenstellung war:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800
- 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44H), das zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

Die Folie war nicht siegelfähig. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

Eine Monofolie aus PEN wurde hergestellt. Die Schichtzusammenstellung war:

EP 0 849 075 A2

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat Polyclear N 100 Prepolymer (Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000
 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% SiO₂ (Sylobloc 44 H), das zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hat

5 Die Folie war nicht siegelfähig. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten in der Deckschicht (Gew.-%)	Ethylenterephthalat-Einheiten in der Deckschicht (Gew.-%)	Ethylenisophthalat-Einheiten in der Deckschicht (Gew.-%)	T _g 1 °C	T _g 2 °C	Siegelfähigkeit
Beispiel 4	50	50	0	93	85	ja
Beispiel 5	70	30	0	97	82,5	ja
Beispiel 6	10	90	0	100	88	ja
Vergleichsbeispiel 1	0	82	18	81	77	ja
Vergleichsbeispiel 3	0	100	0	106	80	nein
Vergleichsbeispiel 4	100	0	0	ca. 130*	118	nein

Tabelle 2

Beispiel	Folien- dicke μm	Siegelschicht- dicke μm	Folien- aufbau	Mindestsiegel- temperatur A/A °C	Siegelnaht- festigkeit A/A A/C N/15mm	Glanz (60° Meßwinkel) A-Seite C-Seite	Trübung %	Produktions- sicherheit und Verarbeitbarkeit	Herstell- kosten
Beispiel 4	12	1,2	ABA	110	2,5	175	2,5	++	++
Beispiel 7	12	1,2	ABA	108	2,7	174	2,6	++	++
Beispiel 8	12	1,2	ABA	107	2,9	176	2,5	++	++
Beispiel 9	19	2,0	ABA	108	3,7	172	2,8	++	++
Beispiel 10	12	2,0	ABC	110	2,5	175	1,4	++	++
Beispiel 11	12	1,5	AB	109	2,5	175	1,5	++	++
Vergleichs- beispiel 1	12	1,2	AB	120	2,0	145	3,0	-	+
Vergleichs- beispiel 2	24	12	AB	100	3,5	120	6,5	-	-

Zeichenerklärung bei Verarbeitungssicherheit und Herstellkosten:

- ++: keine Klebeneigung an Walzen, keine Blockprobleme bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen; geringe Herstellkosten
- +: mittlere Herstellkosten
- : Klebeneigung an Walzen, Blockprobleme bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen; hohe Herstellkosten

Glasübergang T_g 1 nur sehr schwer erkennbar, da sehr klein

Patentansprüche

1. Coextrudierte siegelfähige Polyesterfolie mit mindestens einer Polyester-Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese siegelfähige Deckschicht ein Copolymer enthält, welches 5 bis 95 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.
2. Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die siegelfähige Deckschicht/en 10 bis 90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat-Copolymeres enthält.
3. Coextrudierte siegelfähige Polyesterfolie mit mindestens einer Polyester-Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der siegelfähigen Deckschicht eine Glasübergangstemperatur aufweist, die gleich oder höher ist als die Glasübergangstemperatur des Polyesters der Basisschicht.
4. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der siegelfähigen Deckschicht eine Glasübergangstemperatur aufweist, die mindestens 2 °C höher, vorzugsweise mindestens 5 °C höher ist als die Glasübergangstemperatur des Polyesters der Basisschicht ist.
5. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Siegelan-
springtemperatur von kleiner als 120 °C, vorzugsweise kleiner als 116 °C aufweist.
6. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf beiden Seiten der Basisschicht eine siegelfähige Deckschicht angeordnet ist.
7. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die siegelfähige(n) Schicht(en) eine Dicke von 0,2 bis 5 µm aufweist/en.
8. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf einer Seite der Basisschicht eine nicht siegelfähige Deckschicht befindet.
9. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer der siegelfähigen Deckschicht Ethylenterephthalat-Einheiten enthält.
10. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere der siegelfähigen Deckschicht überwiegend aus Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und Ethylenterephthalat-Einheiten besteht.
11. Polyesterfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten zu Ethylenterephthalat-Einheiten 5 : 95 bis 95 : 5 beträgt.
12. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie In-Line beschichtet ist.
13. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie coronabehandelt ist.
14. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie metallisiert ist.
15. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie bedruckt ist.
16. Verfahren zur Herstellung einer siegelfähigen Polyesterfolie gemäß Anspruch 1, bei dem mindestens ein Polyethylen-2,6-naphthalat enthaltendes Copolymer und ein Polyester aus einer Breitschlitzdüse auf eine Kühlwalze coextrudiert werden, dort abgekühlt werden und der so erhaltene Vorfilm anschließend monoaxial oder biaxial orientiert wird, hitzefixiert und schließlich aufgewickelt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer in dem Extruder, welcher das Copolymer verdichtet, verflüssigt und der Breitschlitzdüse zuführt, durch Uumesterung hergestellt wird.

EP 0 849 075 A2

18. Verwendung einer Folie nach Anspruch 1 als Verpackungsfolie.

19. Verwendung einer Folie nach Anspruch 1 für die Herstellung von geprägten Folien, z.B. für holographische Anwendungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisch s Patentamt
European Patent Office
Office européen d s brev ts



(11)

EP 0 849 075 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(51) Int Cl.7: **B32B 27/36, B65D 65/40**

(43) Veröffentlichungstag A2:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(21) Anmeldenummer: **97121494.5**

(22) Anmeldetag: **06.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Bennett, Cynthia**
55232 Alzey (DE)
- **Roth, Werner**
65817 Eppstein (DE)
- **Fritsch, Karsten**
86830 Schwabmünchen (DE)

(30) Priorität: **20.12.1996 DE 19653750**

(71) Anmelder: **Hoechst Diafoil GmbH**
65203 Wiesbaden (DE)

(74) Vertreter: **Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing.**
Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark
Kalle-Albert, Gebäude H 391, Rheingastrasse
190-196
65174 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Peiffer, Herbert**
55126 Mainz (DE)

(54) **Siegelfähige biaxial orientierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft eine coextrudierte siegelfähige Polyesterfolie mit mindestens einer Basis- und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht, dadurch

gekennzeichnet, daß diese siegelfähige Deckschicht ein Copolymer enthält, welches 5 bis 95 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.

EP 0 849 075 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 1494

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.8)
P, X	EP 0 785 067 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 23. Juli 1997 (1997-07-23)	1-5, 9-11	B32B27/36 B65D65/40
A	* Seite 7, Zeile 49-52 *	16	
A	* Seite 6, Zeile 33-35-37-40 - Seite 3, Zeile 29-31-33-38-41; Ansprüche 1-3, 5, 12, 13, 15-17; Beispiele COMP.EX., 8, 16, 17, 18; Tabellen 1, 2 *	7	
A	EP 0 368 278 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 16. Mai 1990 (1990-05-16)	1-4, 6, 9-11, 18	
Y	* Seite 10, Zeile 37, 38, 44-49; Ansprüche 29, 30; Tabellen *	1-4, 6, 9-11, 18	
A	EP 0 678 554 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 25. Oktober 1995 (1995-10-25)	1-4, 6, 9-11, 18	
Y	* Seite 10, Zeile 16-18-24-25-32-33-39-41-50-51; Beispiele COMP.EX., A3 *	1-4, 6, 9-11, 18	
	* Seite 7, Zeile 20-22 - Seite 9, Zeile 43, 44; Ansprüche 5, 13 *		
Y	US 4 011 358 A (ROELOFS GLENN E) 8. März 1977 (1977-03-08)	1-4, 6, 9-11, 18	
	* Ansprüche 1, 10 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.8)
			B32B B65D
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		24. Oktober 2001	
		Prüfer	
		Derz, T	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 12 1494

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0785067 A	23-07-1997	DE 69706201 D1	27-09-2001
		EP 0785067 A1	23-07-1997
		JP 9254346 A	30-09-1997
		US 5972445 A	26-10-1999
EP 0368278 A	16-05-1990	JP 2129223 A	17-05-1990
		JP 2613642 B2	28-05-1997
		JP 2173058 A	04-07-1990
		JP 2610672 B2	14-05-1997
		JP 2172738 A	04-07-1990
		JP 2647706 B2	27-08-1997
		AT 168402 T	15-08-1998
		CA 2002369 A1	08-05-1990
		DE 68928743 D1	20-08-1998
		DE 68928743 T2	04-02-1999
		EP 0368278 A2	16-05-1990
		EP 0678554 A1	25-10-1995
		ES 2119276 T3	01-10-1998
		KR 9302459 B1	02-04-1993
		US 5039780 A	13-08-1991
		US 5115047 A	19-05-1992
EP 0678554 A	25-10-1995	JP 2129223 A	17-05-1990
		JP 2613642 B2	28-05-1997
		JP 2173058 A	04-07-1990
		JP 2610672 B2	14-05-1997
		JP 2172738 A	04-07-1990
		JP 2647706 B2	27-08-1997
		EP 0678554 A1	25-10-1995
		AT 168402 T	15-08-1998
		CA 2002369 A1	08-05-1990
		DE 68928743 D1	20-08-1998
		DE 68928743 T2	04-02-1999
		EP 0368278 A2	16-05-1990
		ES 2119276 T3	01-10-1998
		KR 9302459 B1	02-04-1993
		US 5039780 A	13-08-1991
		US 5115047 A	19-05-1992
US 4011358 A	08-03-1977	AU 8327075 A	27-01-1977
		CA 1074073 A1	25-03-1980
		DE 7523332 U	20-11-1975
		FR 2279991 A1	20-02-1976
		GB 1513307 A	07-06-1978
		JP 1251860 C	26-02-1985
		JP 51044135 A	15-04-1976

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

